

538,845

許協力条約に基づいて公開された国際出願



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004年7月22日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/061000 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 77/12, C08G 69/44

〒416-8533 静岡県 富士市 宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014113

(74) 代理人: 古谷聰, 外(FURUYA,Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都 中央区 日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年11月5日 (05.11.2003)

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-380657

2002年12月27日 (27.12.2002) JP

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8280 東京都 港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中根 敏雄 (NAKANE,Toshio) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 横田 俊明 (YOKOTA,Toshiaki) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 大竹 峰生 (OHTAKE,Mineo) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 塩飽 敏雄 (SHIWAKU,Toshio) [JP/JP];

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: AMORPHOUS, WHOLLY AROMATIC POLYESTERAMIDE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物

(57) Abstract: An amorphous, wholly aromatic polyesteramide composition which is excellent in stretchability and adhesion to different kinds of polymers. The composition is obtained by incorporating 1 to 30 wt.% modified polyolefin resin or polyamide resin which has a melting point of 230°C or lower or is amorphous into a wholly aromatic amorphous polyesteramide which becomes optically anisotropic upon softening/fluidization and is obtained by copolymerizing (A) 4-hydroxybenzoic acid, (B) 2-hydroxy-6-naphthoic acid, (C) 7 to 35 mol% aromatic aminophenol (based on all monomers), and (D) one or more aromatic dicarboxylic acids 35 mol% or more of which are accounted for by isophthalic acid, provided that the ingredient (C) may be replaced by (C') 3 to 15 mol% aromatic diamine (based on all monomers), the proportion of flexible monomers in all starting monomers being 7 to 35 mol% and the (A)/(B) ratio being from 0.15 to 4.0, and which has a glass transition temperature of 100 to 180°C and gives no melting point when analyzed by DSC.

[統葉有]

WO 2004/061000 A1



(57) 要約:

本発明は、優れた延伸性を持ち、異種ポリマーとの接着性に優れる非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物を提供する。すなわち、(A)4-ヒドロキシ安息香酸、(B)2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、(C)芳香族アミノフェノール7～35モル%（全モノマー量に対して）、(D)イソフタル酸の割合が35モル%以上の芳香族ジカルボン酸を共重合させる、若しくは(C)成分の代わりに、(C')芳香族ジアミンを3～15モル%（同上）共重合させて得られる、原料モノマー中の屈曲性モノマーが7～35モル%、(A)と(B)の比が0.15～4.0、ガラス転移温度が100～180°Cであり、DSC測定で融点が観測されない全芳香族ポリエステルアミドであって、軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂または融点が230°C以下もしくは非晶性のポリアミド樹脂を1～30重量%配合した組成物である。

明細書

非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物

技術分野

本発明は、フィルムやシート、プロー成形品等に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物に関する。更に詳しくは、多層フィルムもしくは多層シート、多層プロー成形品等に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物に関するものである。

背景技術

液晶性ポリマーは、優れた流動性、機械強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質をバランス良く有するため、高機能エンジニアリングプラスチックスとして好適に広く利用されているが、その大部分は専ら射出成形により得られるものであった。

一方、近年の著しい産業の発展に伴い、かかる液晶性ポリマーの用途も多岐にわたり一層高度化、特殊化する傾向にあり、液晶性ポリマーの耐気体透過性を活かし、プロー成形及び溶融延伸加工等により効率良く経済的に成形加工してその優れた物性を保持した中空成形品、フィルムもしくはシート、繊維等を得ることが期待されてきている。例えば、自動車部品においても、燃料タンクや各種配管類には、ガソリン透過性が低いことが求められ、しかも高度の機械物性等も要求されるため、従来は専ら金属製のものが用いられてきた分野であるが、軽量化、防錆化、加工コスト低減等のためにプラスチック製部品に代替されつつあり、これらを上記の如き優れた特性を有する液晶性ポリマーのプロー成形により得ることが望まれている。

しかしながら、液晶性ポリマーは、流動性、機械物性に優れている反面、一般にプロー成形法を適用する上で最も重要とされる特性である溶融状態での粘度や張力が低いため、プロー成形法により所望の形状の成形品を得ることは至難である。この改良法として、固有粘度の高い高重合度ポリエステル樹脂を用いる方法、分岐を有するポリエステル樹脂を用いる方法、更に各種フィラーを添加する方法等が考えられているが、いずれも改良効果は少なく、これらの加工法に対する材料として不充分である。

一方、プロー成形性等を改善する目的で、アミノ化合物を共重合させた液晶性ポリエステルアミドが各種提案されている（特開昭57-177019号公報、特開昭61-239013号公報、特開昭63-191824号公報、特開平5-170902号公報、特開2001-200034号公報）。また、液晶性ポリマーに各種熱可塑性樹脂を配合して成形性を改良する試みも行われている（特開平9-12744号公報）。

ところが、本発明者の追試によると、特開昭57-177019号公報、特開昭61-239013号公報、特開昭63-191824号公報、特開平5-170902号公報、特開2001-200034号公報で提案されている液晶性ポリエステルアミドは、ある程度優れた物性を示し、繊維、プロー成形品等に利用可能ではあるが、延伸性が不充分な場合があり、また異種ポリマーとの接着性に劣るため、特に多層フィルムもしくは多層シート、多層プロー成形品等には実質的に利用することができないという欠点があった。また、特開平9-12744号公報で提案されている試みも、液晶性ポリマーの優れた耐熱性故に配合条件を厳しく設定せざるを得ず、実質的に利用可能な熱可塑性樹脂の種類も限定され、例えば反応性基を導入したアロイ用の樹脂などでは、混練時にゲル化などの副反応を併発するという問題があった。

発明の開示

本発明者らは前記問題点を解決し、良好な機械的物性を維持しつつ、優れた延伸性を持ち、且つ異種ポリマーとの接着性に優れている全芳香族ポリエステルアミド組成物の提供を目的として鋭意研究した結果、ポリマー骨格中に原料モノマーとして特定のモノマーを選択組み合わせ、且つ原料モノマー中に特定量の屈曲性モノマーを導入したポリエステルアミドを使用することで、溶融プロセス温度を著しく低下させることが可能となり、且つこれに変性ポリオレフィン系樹脂または融点が230°C以下もしくは非晶性のポリアミド樹脂を配合した組成物が上記目的達成のために有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
- (B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエート酸
- (C) 芳香族アミノフェノール
- (D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (C) 芳香族アミノフェノールの割合が7~35モル%、
- (2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が7~35モル%、
- (3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエート酸との比率((A)/(B))が0.15~4.0、
- (4) 芳香族ジカルボン酸中、イソフタル酸の割合が35モル%以上であり、
- (5) 20°C/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、
- (6) ガラス転移温度が100~180°C

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂または融点が230°C以下もしくは非晶質のポリアミド樹脂を1~30重量%配合した組成物(以下、本願第1発明と言う)、並びに

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
- (B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸
- (C) 芳香族ジアミン
- (D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (C) 芳香族ジアミンの割合が 3～15 モル%，
- (2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が 7～35 モル%，
- (3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と (B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸との比率 ((A) / (B)) が 0.15～4.0 であり、
- (4) 20°C/min の昇温速度による DSC 測定で融点が観測されず、
- (5) ガラス転移温度が 100～180 °C

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂または融点が 230°C 以下もしくは非晶性のポリアミド樹脂を 1～30 重量%

配合した組成物（以下、本願第 2 発明と言う）である。

発明の詳細な説明

以下に本発明に用いる全芳香族ポリエステルアミドを形成するために必要な原料化合物について順を追って詳しく説明する。先ず、本願第 1 発明について述べる。

本願第 1 発明に用いる原料モノマーの第 1 成分は (A) 4-ヒドロキシ安息香酸であり、その誘導体も使用できる。また、第 2 成分は (B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸であり、その誘導体も使用できる。

本願第 1 発明に用いる原料モノマーの第 3 成分は (C) 芳香族アミノフェノールであり、p-アミノフェノール、p-N-メチルアミノフェノール、3-メチル

-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノールおよびこれらの誘導体等が例示される。

本願第1発明に用いる原料モノマーの第4成分は(I) 芳香族ジカルボン酸であり、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、クロロテレフタル酸およびこれらの誘導体が例示される。

上記(A)～(D)成分を共重合させて得られる本願第1発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、各成分の共重合比率は、本発明所期の目的である、機械的物性を良好に保ちつつ、優れた延伸性、変性ポリオレフィン系樹脂との優れた接着性を発現するために重要である。

即ち、本願第1発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(C) 芳香族アミノ化合物の比率は7～35モル%、好ましくは10～25モル%であることが必要である。7モル%未満では目的とする接着性が発現できず、35モル%より多くなると軟化流動時に光学異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドが得られず、好ましくない。

また、上記原料モノマー中において、屈曲性モノマーの割合が7～35モル%であることが必要である。ここで、屈曲性モノマーとは、フェニレン骨格を有する化合物において、エステル又はアミド形成性官能基（カルボキシル基、フェノール基、アミノ基）の位置がメタ又はオルトである化合物のように、分子鎖を屈曲させるような化合物であって、具体的には1, 3-フェニレン骨格、2, 3-フェニレン骨格及び2, 3-ナフタレン骨格を有するものが挙げられる。

より具体的な屈曲性モノマーとしては、イソフタル酸、フタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸およびこれらの誘導体が例示され、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 3'-ビフェニルジカルボン酸およびこれらの誘導体も屈曲性モノマーとして例示される。特に好ましいものはイソフタル酸である。

のことから、本発明の(I) 芳香族ジカルボン酸として、全芳香族ジカルボン酸の35モル%以上をイソフタル酸とすることが好ましく、特に全部をイソフタル酸とすることが好ましい。

尚、屈曲性モノマーとして、(A)、(B)、(C)、(D)以外のモノマーとして、m-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸を少量(10モル%以下)導入することもできる。

また、(A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との合計は、一般的に30~90モル%(好ましくは50~80モル%)の範囲で用いられるが、(A)と(B)との比率(A)/(B)が0.15~4.0、好ましくは0.25~3であることが必要である。この比率を外れた場合は、結晶質のポリマーとなり、延伸性および接着性が悪くなり好ましくない。

本願第1発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(A)~(D)の最も望ましい共重合比率は、

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸；20~60モル%
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸；20~60モル%
- (C) 芳香族アミノフェノール；10~25モル%
- (D) 芳香族ジカルボン酸；10~25モル%

である。

次に本願第2発明について述べる。

本願第2発明に用いる全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(A)、(B)、(D)成分の種類・内容は本願第1発明と同様である。

量を形成するために必要な原料化合物について順を追って詳しく説明する。

本願第2発明では、原料モノマーの第3成分として(C)'芳香族ジアミンを用いるものであり、(C)'としては1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミンおよびこれらの誘導体が例示される。

上記(A)～(D)成分を共重合させて得られる本願第2発明に用いる全芳香族ポリエステルアミドにおいて、各成分の共重合比率は、本発明所期の目的である、機械的物性を良好に保ちつつ、異種ポリマーとの優れた接着性を発現するために重要である。

即ち、本発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(C)芳香族ジアミンの比率は3～15モル%、好ましくは5～10モル%であることが必要である。3モル%未満では目的とする接着性が発現できず、15モル%より多くなると反応途中でポリマーが固化しやすく、目的とするポリマーが得られなくなり、好ましくない。

また、上記原料モノマー中において、屈曲性モノマーの割合が7～35モル%であることが必要である。ここで、屈曲性モノマーとは、フェニレン骨格を有する化合物において、エステル又はアミド形成性官能基（カルボキシル基、フェノール基、アミノ基）の位置がメタ又はオルトである化合物のように、分子鎖を屈曲させるような化合物であって、具体的には1, 3-フェニレン骨格、2, 3-フェニレン骨格及び2, 3-ナフタレン骨格を有するものが挙げられる。

より具体的な屈曲性モノマーとしては、イソフタル酸、フタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-フェニレンジアミンおよびこれらの誘導体が例示され、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 3'-ビフェニルジカルボン酸およびこれらの誘導体も屈曲性モノマーとして例示される。特に好ましいものはイソフタル酸である。

このことから、本発明の(D)芳香族ジカルボン酸として、全芳香族ジカルボン酸の35モル%以上をイソフタル酸とすることが好ましく、特に全部をイソフタル酸とすることが好ましい。

尚、屈曲性モノマーとして、(A)、(B)、(C)、(D)以外のモノマーとして、m-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸を少量(1

0 モル%以下) 導入することもできる。

また、(A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸との合計は、一般的に30~90モル%（好ましくは50~80モル%）の範囲で用いられるが、(A) と(B) との比率((A) / (B)) が0.15~4.0、好ましくは0.25~3であることが必要である。この比率を外れた場合は、結晶質のポリマーとなり、加工性あるいは接着性が悪くなり好ましくない。

本願第2発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(A) ~ (D) の最も望ましい共重合比率は、

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸；20~60モル%
- (B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸；20~60モル%
- (C) 芳香族ジアミン；5~10モル%
- (D) 芳香族ジカルボン酸；10~25モル%

任意成分として芳香族ジオール；0~25モル%
である。

本願第2発明においては、原料モノマーとして芳香族ジオール等は必須成分ではないが、構成成分として25モル%以下使用可能である。芳香族ジオールとしては、4, 4'-ビフェノール、ハイドロキノン、ジヒドロキシビフェニル、レゾルシノール、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレンおよびこれらの誘導体が例示される。

また、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、20°C/min の昇温速度による DSC 測定で融点が観測されず、ガラス転移温度付近で軟化し、実質的に非晶質であることが必要である。非晶質 LCP は溶融状態から冷却していく過程で結晶化せずにガラス転移温度まで溶融状態を保ち流動可能なことにより固化速度が遅い。一方、結晶質ポリマーでは固化速度が速く好ましくない。本発明の全芳香族

ポリエステルアミドが実質的に非晶質であることは、プロセス成形やフィルム製膜で良好な加工性を得るために重要な性質である。

更に、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、ガラス転移温度が100～180℃の範囲にあることが必要である。ガラス転移温度が100℃より低いと耐熱性が悪くなり好ましくなく、180℃より高いと延伸性、接着性が悪くなり好ましくない。

また、本発明のポリエステルアミドには、本発明の目的を阻害しない範囲で少量の公知の他の構成単位を導入することもできるが、これらの構成単位は事実上含まないことが好ましい。

本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、直接重合法やエステル交換法を用いて重合され、重合に際しては、溶融重合法、溶液重合法、スラリー重合法等が用いられる。

本発明では、重合に際し、重合モノマーに対するアシル化剤や、酸塩化物誘導体として末端を活性化したモノマーを使用できる。アシル化剤としては、無水酢酸等の酸無水物等が挙げられ、使用量は、重合制御の観点から、アミノ基及び水酸基の合計当量の1.01～1.10倍が好ましく、さらに好ましくは1.02～1.05倍である。

これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものはジアルキル錫酸化物、ジアリール錫酸化物、二酸化チタン、アルコキシチタンけい酸塩類、チタンアルコラート類、カルボン酸のアルカリ及びアルカリ土類金属塩類、BF₃の如きルイス酸塩等が挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基いて約0.001乃至1重量%、特に約0.003乃至0.2重量%が好ましい。

また、溶液重合又はスラリー重合を行う場合、溶媒としては流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が用いられる。

反応条件としては、反応温度200～380℃、最終到達圧力0.1～760Torr（即ち、13～101,080Pa）である。特に溶融反応では、反応温度260～380℃、好ま

しくは 300 ~ 360 °C、最終到達圧力 1 ~ 100 Torr (即ち、133 ~ 13,300 Pa) 、好ましくは 1 ~ 50 Torr (即ち、133 ~ 6,670 Pa) である。

溶融重合は、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して所定の減圧度にして行う。攪拌機のトルクが所定値に達した後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応系からポリマーを排出する。

溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーであることは、本発明において熱安定性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。上記構成単位からなる全芳香族ポリエステルアミドは、構成成分およびポリマー中のシーケンス分布によっては、異方性溶融相を形成しないものも存在するが、本発明に係わるポリマーは溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドに限られる。

溶融異方性の性質は直交偏光子を利用した慣用の偏光検査方法により確認することができる。より具体的には溶融異方性の確認はオリンパス社製偏光顕微鏡を使用しリンカム社製ホットステージにのせた試料を溶融し、窒素雰囲気下で 150 倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性であり、直交偏光子間に挿入したとき光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、例えば溶融静止液状態であっても偏光は透過する。

本発明の加工性の指標としては液晶性及びガラス転移温度が考えられる。液晶性を示すか否かは溶融時の流動性に深く係わり、本願のポリエステルアミドは溶融状態で液晶性を示すことが不可欠である。

一般的に、ネマチックな液晶性ポリマーは融点またはそれ以上の温度で液晶性を示し、各種成形加工が行われ、次いで結晶化温度以下にまで冷却されることで、成形品の形状が固化される。ところが、本発明の非晶性ポリエステルアミドは結晶化しないために、樹脂温がガラス転移温度付近に達するまで流動性が損なわれず、フィルム、シート、プロー成形等の押出加工に好適な材料と言える。そこで、成形品の耐熱性や、樹脂ペレットの乾燥工程の効率化等の観点から、ガラス転移

温度は100℃以上であることが好ましい。また、ガラス転移温度が180℃より高くなると、多層プローラ等でのポリエステルアミド樹脂組成物層と他樹脂層との接着性が悪くなり好ましくない。

更に、ガラス転移温度より80～120℃高い温度で、剪断速度 1000sec^{-1} における溶融粘度が $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。更に好ましくは $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。これらの溶融粘度は液晶性を具備することで概ね実現される。

次に本発明に用いる変性ポリオレフィン系樹脂について説明する。本発明に用いることのできる変性ポリオレフィン系樹脂とは、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、気相法エチレン- α -オレフィン共重合体、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等を主鎖骨格として、その一部にカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基等の極性基及び／又は反応性基を導入したものである。

変性ポリオレフィン系樹脂の主鎖骨格として好ましいものは、エチレン及び／又はプロピレンを主体とするエラストマーであり、具体的にはエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-1-ブテンコポリマー、エチレン-プロピレン-1-ブテンターポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-グリシジルメタクリレートコポリマー、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニルターポリマー等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

極性基及び／又は反応性基の導入方法は、ポリオレフィン系樹脂と、不飽和カルボン酸、その無水物、及びそれらの誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物を、溶液状態又は溶融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法や、 α -オレフィン成分単位として共重合する方法等が挙

げられる。

ここで用いられる不飽和カルボン酸、その無水物、及びそれらの誘導体とは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸、メチルナジック酸、アリルフタル酸等の不飽和カルボン酸、及び無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水フタル酸等の不飽和カルボン酸無水物、及びこれらの誘導体等である。

また、 α -オレフィン成分単位として好ましいものは、分子内に炭素二重結合とエポキシ共重合体とを持つ化合物、例えばアリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ピニル安息香酸グリシジルエステル、アリル安息香酸グリシジルエステル、N-ジアリルアミノエポキシプロパン、ケイ皮酸グリシジルエステル、シンナミリデン酢酸グリシジルエステル、カルコングリシジルエーテル、エポキシヘキセン、ダイマー酸グリシジルエステル、エポキシ化ステアリルアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステル等が挙げられる。

また、全芳香族ポリエステルアミドに配合するに際し、全芳香族ポリエステルアミドとの分散密着性の面から好ましい変性ポリオレフィン系樹脂としては、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体をグラフト化したもの、およびエポキシ基を有する化合物を導入した変性ポリオレフィン系樹脂と言える。

前者の例としては、例えばポリオレフィン系樹脂を酸無水物で変性した酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂である。ここで用いられるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の α -オレフィンの単独重合体、又はこれらの2種以上からなるランダム、ブロック又はグラフト共重合体、又はこれらに1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボナジ

エン等の非共役ジエン化合物、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン等の共役ジエン化合物、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらビニル系化合物の誘導体等のコモノマー成分のうちの1種以上を含んでなるランダム、プロック又はグラフト共重合体等が挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。また、変性に使用する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水フタル酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの誘導体から選ばれる1種以上ものが用いられる。又、その変性方法としては、ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体を、溶液状態又は溶融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にその製造法を限定するものではない。これら不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体のグラフト量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.001～10重量部が好ましい。0.001重量部未満では全芳香族ポリエステルアミドとの分散密着性の効果が少なく、10重量部を越えると溶融押出工程でゲル化物を発生し易く好ましくない。該グラフト化ポリオレフィンは公知のグラフト重合法によって製造されたものも使用できるし、また高濃度にグラフト重合されたポリオレフィン樹脂をグラフトしていないポリオレフィンで希釈調製したものでも良い。これらグラフト化ポリオレフィンとしては、アドマー、N-タフマー（三井石油化学（株）製）、モディック（三菱油化（株）製）等の市販品を用いることもできる。

後者のエポキシ基を有する化合物を導入した変性ポリオレフィン系樹脂の例としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルア

クリレート等、ビニル基とエポキシ基を有するモノマーを（共）重合したポリマーであり、中でもグリシジル基含有アクリル系重合体、例えばエチレンーグリジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体、エポキシ変性アクリルゴム等が挙げられる。又、エポキシ基含有オレフィン系重合体で、不飽和ポリマーの二重結合を過酸等を用いてエポキシ化したものも使用可能である。エポキシ化し得る不飽和ポリマーとしては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-プロピレンジエン共重合体、天然ゴム等が挙げられる。これらの中でも、特にエチレンーグリジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体、エポキシ変性アクリルゴム、エポキシ化ポリブタジエンが好ましい。

次に、本発明に用いるポリアミド樹脂について説明する。ポリアミド樹脂としては、融点が230°C以下もしくは非晶性のポリアミド樹脂が好ましく、通常ジカルボン酸とジアミンとの重縮合、またはラクタムの開環重合により得られるものであって、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン1010、ナイロン1012が好ましく用いられ、これらあるいはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66等の構成モノマー単位を含む共重合ナイロンも好ましく用いられる。特に好ましいナイロン樹脂は、ナイロン11、ナイロン12である。

上記したようなナイロン樹脂は、例えばアトフィナ製リルサン、ダイセルデグサ製ダイアミド等として市販されている。

変性ポリオレフィン系樹脂、融点が230°C以下もしくは非晶性のポリアミド樹脂は、全芳香族ポリエステルアミドに対して1～30重量%用いられ、好ましくは3～20重量%用いられる。

また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機及び有機の充填剤を配合することができる。

繊維状充填剤としてはガラス繊維、アスペスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、ウォラストナイトの如き珪酸塩の繊維、硫酸マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。尚、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することが出来る。

一方、粉粒状充填剤としてはカーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスピーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、クレー、硅藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

又、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、タルク、各種の金属箔等が挙げられる。

有機充填剤の例を示せば芳香族ポリエスチル繊維、液晶性ポリマー繊維、芳香族ポリアミド、ポリイミド繊維等の耐熱性高強度合成繊維等である。

これらの無機及び有機充填剤は一種又は二種以上併用することが出来る。繊維状充填剤と粒状又は板状充填剤との併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。無機充填剤の配合量は、全芳香族ポリエスチルアミド 100 重量部に対し、120 重量部以下、好ましくは 20~80 重量部である。

これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することができる。

また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物には、本発明の企図する目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂を更に補助的に添加してもよい。

この場合に使用する熱可塑性樹脂の例を示すと、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレイン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオール等からなる芳香族ポリエステル、ポリアセタール（ホモ又はコポリマー）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂等を挙げることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することができる。

本発明の樹脂組成物の製造には、全芳香族ポリエステルアミド、変性ポリオレフィン系樹脂またはポリアミド樹脂及び必要により用いられる有機、無機充填剤等の各成分を押出機を用いて同時に溶融混練する方法が挙げられる。変性ポリオレフィン系樹脂の分散、分解の抑制等の点で、溶融混練の際の溶融温度は180～270℃が好ましい。また、何れかを予め溶融混練したマスターバッジを用いて混練してもよい。押出機で溶融混練して得られた樹脂組成物は、ペレタイザーによりペレット状にカットした後、成形付与されるがその方法は射出成形、押出成形、プロー成形等いかなる成形方法でも良い。

本発明の樹脂組成物は、繊維、フィルムもしくはシート、プロー成形品等に好適に用いられる。

これらフィルム、シート、プロー成形品を加工するに際しては、変性ポリオレフィン系樹脂の分解の抑制、ゲル化防止等の点で、180～270℃の加工温度で製膜、プロー成形等を行うことが好ましい。

本発明で得られる特定の構成単位よりなる溶融時に異方性を示す全芳香族ポリエステルアミド樹脂組成物は、溶融状態での粘度が高いため、プロー成形及び溶融延伸加工が容易であり、効率良く経済的に加工して液晶性ポリエステルアミド

の優れた物性を保持したブロー成形品（特に燃料タンク等の自動車関連部品）、フィルムもしくはシートおよび繊維とすることが可能である。

また、優れた延伸性を持ち、且つ異種ポリマーとの接着性に優れているという特徴から、他のポリマーとから形成される多層フィルムもしくは多層シート、他のポリマーとから形成される多層ブロー成形品に特に好適に用いられる。ここで使用される他のポリマーは特に制限されないが、ポリオレフィン、特に高密度ポリエチレンが好適である。

実施例

以下に実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の物性測定の方法は以下の通りである。

[融点、ガラス転移温度]

示差走査熱量分析装置（パーキンエルマー社製DSC7）にて、20°C／分の昇温条件で測定した。

[溶融粘度]

温度250°C、剪断速度1000sec⁻¹の条件で、内径1mm、長さ20mmのオリフィスを用いて東洋精機製キャピログラフで測定した。

[接着強度]

三井化学製アドマーS F 7 3 1の100μm厚シートを接着相手材として、220°Cの温度で熱板溶着を行った後に、15mm幅の引き剥がし試験片を切り出し、最大引き剥がし強度を測定した。

製造例1（液�性ポリマー(a)の製造）

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、金属触媒（生成ポリマーに対し、K⁺基準で30ppm）、アシル化剤（アミノ基と水酸基の合計当量の1.02倍）を仕込み、窒素

置換を開始した。

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸 59.22 g (20 モル%)
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエト酸 161.38 g (40 モル%)
- (C) アセトキシ-4-アミノフェノール 71.23 g (20 モル%)
- (D) イソフタル酸 64.81 g (20 モル%)

酢酸カリウム触媒 22.5mg

無水酢酸 178.6 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を 140 °C に上げ、140 °C で 1 時間反応させた。

その後、更に 330 °C まで 3.3 時間かけて昇温し、そこから 20 分かけて 10Torr (即ち 1330Pa) まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出した。

得られた液晶性ポリマー (a) は融点を示さず、ガラス転移温度は 150.6 °C、溶融粘度は 321.3 Pa · s であった。

製造例 2 (液晶性ポリマー (b) の製造)

原料モノマーの仕込み量を以下の通りとした以外は、製造例 1 と同様にして重合を行った。

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸 122.8 g (40 モル%)
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエト酸 125.48 g (30 モル%)
- (C) アセトキシ-4-アミノフェノール 55.39 g (15 モル%)
- (D) イソフタル酸 50.39 g (15 モル%)

酢酸カリウム触媒 22.5mg

無水酢酸 196.7 g

得られた液晶性ポリマー (b) は融点を示さず、ガラス転移温度は 136.4 °C、溶融粘度は 173.1 Pa · s であった。

製造例 3 (液晶性ポリマー (c) の製造)

原料モノマーの種類、仕込み量を以下の通りとした以外は、製造例 1 と同様にして重合を行った。

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸 82.69 g (30 モル%)
- (B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸 112.65 g (30 モル%)
- (D) イソフタル酸 66.3 g (20 モル%)
- 4, 4' -ビフェノール 74.31 g (20 モル%)

酢酸カリウム触媒 22.5mg

無水酢酸 207.8 g

得られた比較品の液晶性ポリマー (c) は融点を示さず、ガラス転移温度は 129.4 °C、溶融粘度は 169Pa · s であった。

製造例 4 (液晶性ポリマー (d) の製造)

原料モノマーの種類、仕込み量を以下の通りとした以外は、製造例 1 と同様にして重合を行った。

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸 101 g (35 モル%)
- (B) 2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸 138 g (35 モル%)
- (C) 1, 3-フェニレンジアミン 17 g (7.5 モル%)
- (D) イソフタル酸 52 g (15 モル%)
- 4, 4' -ビフェノール 29 g (7.5 モル%)

酢酸カリウム触媒 22.5mg

無水酢酸 218.2 g

得られた液晶性ポリマー (d) は融点を示さず、ガラス転移温度は 145°C、溶融粘度は 447Pa · s であった。

実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 3

表 1 に示すように、上記の如く製造した液晶性ポリマーと、各種変性ポリオレ

フィン系樹脂を表1に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機（池貝鉄工（株）製PCM30）を使用し、シリンダー温度230℃、吐出量8kg/hr、回転数150rpmにて溶融混練を行い、ペレット化した。

次いで、東洋精機製ラボプラストミルに25mmφのダイを取り付け、樹脂温度230℃、230℃のダイ温度でインフレーションフィルムを作成した。この際、樹脂吐出量、引き取り速度、及びプロワー風量を調節しながら、安定的に製膜できる範囲内で最大限のプローアップ比を求め、フィルム成形性の指標とした。

更に、東洋精機製ラボプラストミルに幅100mmのTダイを取り付け、230℃の樹脂組成物を30℃の冷却ロール上に押し出し、厚みが0.10mmになるように押し出し速度を調節してシートを溶融成形し、上記接着性の評価試料とした。

これらの結果を表1に示す。

実施例12～21、比較例4

表2に示すように、上記の如く製造した液晶性ポリマーと、各種ポリアミド樹脂を表2に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機（池貝鉄工（株）製PCM30）を使用し、シリンダー温度230℃、吐出量8kg/hr、回転数150rpmにて溶融混練を行い、ペレット化した。

次いで、東洋精機製ラボプラストミルに25mmφのダイを取り付け、表2に示す押出加工温度（樹脂温度及びダイ温度）でインフレーションフィルムを作成した。この際、樹脂吐出量、引き取り速度、及びプロワー風量を調節しながら、安定的に製膜できる範囲内で最大限のプローアップ比を求め、フィルム成形性の指標とした。

更に、東洋精機製ラボプラストミルに幅100mmのTダイを取り付け、230℃の樹脂組成物を30℃の冷却ロール上に押し出し、厚みが0.10mmになるように押し出し速度を調節してシートを溶融成形し、上記接着性の評価試料とした。

これらの結果を表2に示す。

表1

	実施例							比較例			実施例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	10
LCP(a) (wt%)	90	85								100			
LCP(b) (wt%)		95	90	85	90	85	95	90		100			95
LCP(c) (wt%)											90		
LCP(d) (wt%)												90	
三井化学製アドマー NF518 (wt%)		5	10	15								95	
三井化学製アドマー NF550 (wt%)					10	15							
三井化学製アドマー SF731 (wt%)	10	15											
住友化学会 ボンドファーストE (wt%)													5
変性ポリオレフィン の融点 (°C)													
押出加工温度 (°C)	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
インフレーション成形時 の最大プローブ比	3.2	3.9	3.7	4.0	5.0	4.4	5.2	4.8	5.2	1.6	2.2	1.9	3.2
接着強度 (N/mm)	1.1	1.0	0.6	0.7	0.8	0.6	0.6	1.3	0.8	0.9	0.8	0.2	1.0

表2

	実施例								比較例		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	4
LCP(a) (wt%)											
LCP(b) (wt%)	95	95	95	95	95	95	95	90	95	95	95
LCP(c) (wt%)											
LCP(d) (wt%)											
ナイロン11;アトフィナ社製 リルサンBMFO (wt%)	5										
ナイロン11;アトフィナ社製 リルサンBMNO (wt%)	5										
ナイロン11;アトフィナ社製 リルサンBESN-TL (wt%)	5										
ナイロン12;ダイセルデグッサ社製 ダイアミドE47S1 (wt%)					5					10	
ナイロン12;ダイセルデグッサ社製 ダイアミドX4442 (wt%)						5					
ナイロン12;ダイセルデグッサ社製 ダイアミドL1940 (wt%)							5				
宇部興産製 UBEナイロン6 1013B (wt%)								5			
東レ製 アミランCM6541X3 (wt%)										5	
宇部興産製 UBEナイロン66 2020B (wt%)											5
ポリアミドの融点 (°C)	189	189	185	189	157	175	178	157	225	133	267
押出加工温度 (°C)	220	220	220	240	240	240	240	240	240	240	280
インフレーション成形時 の最大プローブ比	5.0	4.9	4.8	5.0	5.1	5.0	5.1	5.1	3.1	4.9	製膜不可
接着強度 (N/mm)	1.6	0.9	1.2	1.8	2.1	1.6	1.5	1.5	1.9	0.9	0.3

請求の範囲

1. (A) 4-ヒドロキシ安息香酸

(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフト酸

(C) 芳香族アミノフェノール

(D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

(1) (C) 芳香族アミノフェノールの割合が7～35モル%、

(2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が7～35モル%、

(3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフト酸との比率 ((A) / (B)) が0.15～4.0、

(4) 芳香族ジカルボン酸中、イソフタル酸の割合が35モル%以上であり、

(5) 20°C/min の昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、

(6) ガラス転移温度が100～180°C

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂または融点が230°C以下もしくは非晶性のポリアミド樹脂を1～30重量%配合した組成物。

2. 屈曲性モノマーが、1, 3-フェニレン骨格、2, 3-フェニレン骨格及び2, 3-ナフタレン骨格を有するものから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項1記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

3. 屈曲性モノマーが、イソフタル酸、フタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸およびこれらの誘導体から選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項1記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

4. 屈曲性モノマーが、イソフタル酸のみである請求項1記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

5. (C) 芳香族アミノフェノールが、p-アミノフェノールである請求項1～4の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

6. (A) 4-ヒドロキシ安息香酸

(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフト酸

(C) 芳香族ジアミン

(D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

(1) (C)’芳香族ジアミンの割合が3～15モル%、

(2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が7～35モル%、

(3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフト酸との比率((A)/(B))が0.15～4.0であり、

(4) 20°C/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、

(5) ガラス転移温度が100～180°C

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂または融点が230°C以下もしくは非晶性のポリアミド樹脂を1～30重量%配合した組成物。

7. (D) 芳香族ジカルボン酸中、イソフタル酸の割合が35モル%以上である請求項6記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

8. 屈曲性モノマーが、1,3-フェニレン骨格、2,3-フェニレン骨格及び2,3-ナフタレン骨格を有するものから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項6記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

9. 屈曲性モノマーが、イソフタル酸、フタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、1,3-フェニレンジアミンおよびこれらの誘導体から選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項6記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

10. 屈曲性モノマーが、イソフタル酸である請求項6記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。
11. (C)’芳香族ジアミンが、1, 3-フェニレンジアミンである請求項6～10の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。
12. 変性ポリオレフィン系樹脂が、酸変性ポリオレフィン系樹脂である請求項1～11の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。
13. 非晶質全芳香族ポリエステルアミドと変性ポリオレフィン系樹脂を180～270℃の溶融温度で混練することを特徴とする請求項1～12の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物の製造方法。
14. 請求項1～12の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物から形成される押出成形品。
15. 請求項1～12の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物から形成される繊維もしくはチューブ。
16. 請求項1～12の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物から形成されるフィルムもしくはシート。
17. 請求項1～12の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物と他のポリマーとから形成される多層フィルムもしくは多層シート。
18. 他のポリマーがポリオレフィンである請求項17記載の多層フィルムもしくは多層シート。
19. 180～270℃の加工温度で製膜することを特徴とする請求項16～18の何れか1項記載のフィルムもしくはシートの製造方法。
20. 請求項1～12の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物から形成されるプロー成形品。
21. 請求項1～12の何れか1項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物と他のポリマーとから形成される多層プロー成形品。

- 2 2. 他のポリマーがポリオレフィンである請求項 2 1 記載の多層プロー成形品。
- 2 3. ポリオレフィンが高密度ポリエチレンである請求項 2 2 記載の多層プロー成形品。
- 2 4. プロー成形品が燃料タンクである請求項 2 0 ~ 2 3 の何れか 1 項記載のプロー成形品。
- 2 5. 180 ~ 270 °C の加工温度で成形することを特徴とする請求項 2 0 ~ 2 4 の何れか 1 項記載のプロー成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L77/12, C08G69/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L1/00-101/14, C08G69/00-69/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-177019 A (Celanese Corp.), 30 October, 1982 (30.10.82), Full text & EP 0074700 A1 & US 4351918 A	1-25
A	JP 63-191824 A (Imperial Chemical Industries PLC.), 09 August, 1988 (09.08.88), Full text & EP 0275164 A2 & US 4868278 A	1-25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 09 January, 2004 (09.01.04)	Date of mailing of the international search report 27 January, 2004 (27.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L77/12, C08G69/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L1/00-101/14, C08G69/00-69/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 57-177019 A (セラニーズ・コーポレーション) 1982.10.30, 全文 & EP 0074700 A1 & US 4351918 A	1-25
A	JP 63-191824 A (インペリアル ケミカル インダストリーズ パブリック リミテド カンパニー) 1988. 08.09, 全文 & EP 0275164 A2 & US 4868278 A	1-25

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.01.2004

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小出 直也

4 J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455